

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-067592

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl.

C30B 11/08
C30B 29/10
C30B 29/40
// H01L 21/208

(21)Application number : 08-222096

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 23.08.1996

(72)Inventor : SUZUKI TAKASHI
KUSUKI TOSHIHIRO

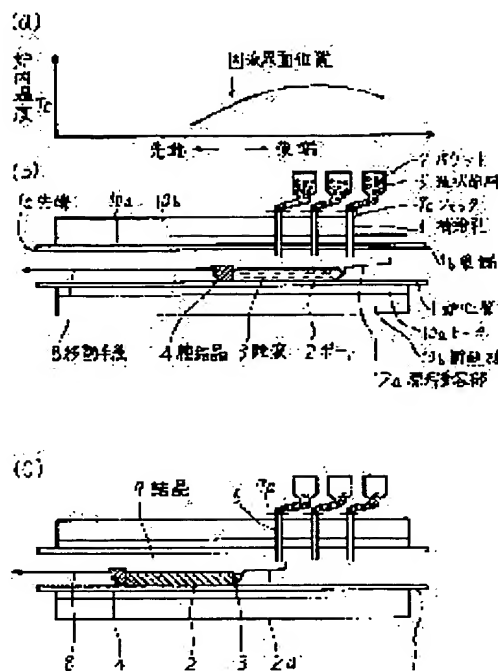
(54) HORIZONTAL BRIDGEMAN CRYSTAL GROWTH FURNACE AND PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a long crystal having small composition distribution by supplying a granular raw material to the interior of a boat during crystal growth.

SOLUTION: Holes 6 for supplying a granular raw material 5 are provided in rows at shorter intervals than the length of a raw material receiving part 2a of a boat 2 on the upper face of a horizontal furnace core pipe 1. Since one supplying hole 6 is always located on the raw material receiving part 2a when the boat 2 is moved, the granular raw material 5 can be supplied at any time.

Circular pipe obliquely retained and housing a globular raw material 5 in rows therein and following the boat can be installed instead of the supply holes 6 installed in rows. Projections and stepped parts are each provided in upper and lower parts of the circular pipe and the globular raw material at front end stopped in the stepped part is fed out to the top of the circular pipe by semi-rotation of the circular pipe and thrown down from the opening and the following globular raw material is stopped by projection. Thereby, one granular raw material is thrown down every two and half rotation. Further, a partition wall having a through hole is provided in the boat.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

36

刊行物 4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-67592

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B	11/08		C 3 0 B	11/08
	29/10			29/10
	29/40	5 0 1		29/40
# H 0 1 L	21/208		H 0 1 L	21/208
				5 0 1 C
				T

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-222096

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月23日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72) 発明者 鈴木 貴志

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 柿木 敏弘

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 井折 貞一

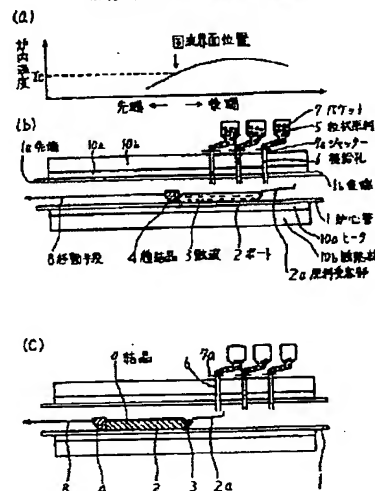
(54) 【発明の名称】 水平ブリッジマン結晶成長炉及び半導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶成長中のポート内に粒状原料を補給し、組成分布の小さい長尺の結晶を製造する。

【解決手段】 水平な炉心管 1 の上面に、粒状原料 5 の補給孔 6 をポート 2 の原料受容部 2 a の長さよりも短間隔で列設する。ポート 2 が移動しても常に一つの補給孔 6 が原料受容部 2 a 上に位置するから何時でも粒状原料 5 を補給できる。また、列設した補給孔 6 に代えて、斜めに保持され、球状原料 5 を一列に収容し、ポートに追従する円管とする。円管の上下にそれぞれ突起と段差が設けられ、段差で止めた際前端的球状原料を、円管の半回転により円管先端に送出し開口から投下すると同時に、次の球状原料を突起により止めることで、2 回の半回転毎に一個の粒状原料を投下する。更に、ポートに貫通孔を有する隔壁を設ける。

本発明の第一実施形態の断面図



(2)

特開平 10-67592

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水平に設けられた炉心管内を該炉心管の長手方向に該炉心管に対して相対的に移動するポートを備え、該ポート内に保持された分配係数の異なる複数の元素を含む融液を該ポートの前端部から固化させて結晶を製造する水平ブリッジマン結晶成長炉において、該ポートの後端部に該融液中に補給すべき粒状原料が投下される原料受容部が設けられ、該粒状原料を該炉心管の外部から内部に導入し投下するための複数の補給孔が、該炉心管の管壁上部に該炉心管の長手方向に沿い該原料受容部の長さより短間隔で列設され、該原料受容部直上に位置する該補給孔から該粒状原料を投下する手段を有することを特徴とする水平ブリッジマン結晶成長炉。

【請求項 2】 水平に設けられた炉心管内を該炉心管の長手方向に該炉心管に対して相対的に移動するポートを備え、該ポート内に保持された分配係数の異なる複数の元素を含む融液を該ポートの前端部から固化させて結晶を製造する水平ブリッジマン結晶成長炉において、該ポートの後端部に設けられた、該融液中に補給すべき球状原料が投下される原料受容部と、前端及び後端が封止されかつ前部側面に該球状原料を投下する開口が設けられた円管内に、該球状原料を一列に収容する該円管と、該開口を該原料受容部直上に位置させかつ該円管の前端を下方に傾斜して保持する該円管の保持手段と、該円管を該円管軸廻りに一方又は双方方向に回転させる回転機構と、該開口より該円管の後端側の該円管内壁面に設けられ、該円管の第一の回転位置で下方に位置し、該第一の回転位置で最前部の該球状原料が当接して停止する段差と、該第一の回転位置で停止している該最前部の球状原料の中心とその次に位置する該球状原料の中心との間の該円管内壁面に設けられ、該円管の第二の回転位置で下方に位置し、該第二の回転位置で該次に位置する球状原料が当接して停止する突起とを備え、該円管を該第一の回転位置から該第二の回転位置まで回転して該円管内の最先端の球状原料を該円管の前端部に送出し、該第一の回転位置から該第二の回転位置まで回転する毎に一個の該球状原料を該開口から該原料受給部に投下することを特徴とする水平ブリッジマン結晶成長炉。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の水平ブリッジマン結晶成長炉において、該原料受容部は、該融液表面より高所に設けられ、該ポートの前端に向けて下降する緩傾斜面からなることを特徴とする水平ブリッジマン結晶成長炉。

【請求項 4】 水平に設置された炉心管内に置かれたポート内に分配係数の異なる複数の元素を含む融液を保持し、該融液を該ポートの前端部から固化させて結晶を製造する水平ブリッジマン結晶成長炉において、該ポートの後端部に設けられた、該融液中に補給すべき粒状原料が投下される原料受容部と、該ポート内部を該原料受給部を含む後部と該原料受給部を含まない前部に仕切る隔

壁と、該隔壁に設けられ、該隔壁により仕切られた前後の該融液を連結する貫通孔と、該隔壁を該融液上から融液内に移動する又は該融液中を前後に移動する隔壁移動手段とを備えたことを特徴とする水平ブリッジマン結晶成長炉。

【請求項 5】 分配係数の異なる複数の元素を含む融液を保持したポートを、水平に設けられた炉心管内を該炉心管の長手方向に該炉心管に対して相対的に移動させ、該ポートの前端部から固化して単結晶とする半導体の製造方法において、該単結晶の製造中に該ポートの後端部に設けられた原料受容部に、該炉心管の管壁上部に該炉心管の長手方向に沿い該原料受容部の長さより短間隔で列設された補給孔のうち該原料受容部直上に位置する補給孔から粒状原料を投下する工程を有することを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項 6】 分配係数の異なる複数の元素を含む融液を保持したポートを、水平に設けられた炉心管内を該炉心管の長手方向に該炉心管に対して相対的に移動させ、該ポートの前端部から固化して単結晶とする半導体の製造方法において、前端及び後端が封止されかつ前部側面に球状原料を投下する開口が設けられた円管内に、該球状原料を一列に収容する工程と、次いで、該前部を下方に傾斜して保持した該円管を、該開口が該ポートの後端部に設けられた該原料受容部の直上に位置するように保持する工程と、次いで、該円管を、該開口より該円管の後端側の該円管内壁面に設けられた段差が下方に位置し、最前部の該球状原料が該段差に当接して停止する第一の回転位置まで該円管軸廻りに回転する工程と、次いで、該円管を、該第一の回転位置で停止している該最前部の球状原料の中心とその次に位置する該球状原料の中心との間の該円管内壁面に設けられた突起が下方に位置し、該次に位置する球状原料が該突起に当接して停止する第二の回転位置まで該円管軸廻りに回転する工程とを有し、該円管を該第一の回転位置から該第二の回転位置まで回転して該円管内の最先端の球状原料を該円管の前端部に送出し、該第一の回転位置から該第二の回転位置まで回転する毎に一個の該球状原料を該開口から該原料受給部に投下することを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項 7】 分配係数の異なる複数の元素を含む融液を保持するポートを水平に設置された炉心管内を該炉心管に対して相対的に移動して、該融液を該ポートの前端部から固化させて単結晶とする半導体の製造方法において、該ポート内の初期原料が溶融して該融液が形成されたのち、該ポート内の該融液を前後に 2 分しかつ 2 分された前後の該融液を連結する貫通孔を有する隔壁を、該融液上から該融液内に移動し又は該融液中を前後に移動する工程と、次いで、該ポート内を原料受給部を含む後部と該原料受給部を含まない前部に仕切る位置に該隔壁を停止する工程と、次いで、該ポートを該炉心管と相対的に移動させつつ、該原料受給部に粒状原料を補給する

(3)

特開平 10-67592

3

工程とを有することを特徴とする半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶製造中に原料を補給することができる水平ブリッジマン結晶成長炉、及び水平ブリッジマン結晶成長法により製造される半導体の製造方法に関する。

【0002】半導体の電気的特性、例えばバンドギャップ又は移動度は半導体の格子定数と密接に関係している。このため、半導体装置の特性に適合した電気的特性を有する半導体をエピタキシャル成長法により製造するには、基板結晶の格子定数を任意に選定することが必要である。このような基板結晶は、混晶系化合物半導体又は SiGe のような多元系混晶により実現されている。しかし、多元系混晶の単結晶を格子定数を一定にして製造することは難しい。

【0003】即ち、分配係数が異なる成分を含む多元系混晶単結晶を融液凝固法、例えば水平ブリッジマン法により製造すると、結晶成長とともに分配係数の小さな成分が溶液中に濃縮されるため、製造された結晶は成長方向に組成分布を有するものとなる。このように、組成分布を有する単結晶から製造された基板結晶の格子定数は、組成分布に基づき変化するため、この基板結晶上に堆積されたエピタキシャル半導体の特性を一定に制御することができないのである。

【0004】他方、かかる多元系混晶単結晶の組成分布は、融液中に原料組成の一部を補給しながら結晶成長を続けることにより一定にできることが知られている。このため、結晶成長中に原料を補給して融液組成の変化を回避する水平ブリッジマン結晶成長炉、及び半導体の製造方法が求められている。

【0005】

【従来の技術】分配係数が異なる元素を含む融液を凝固して多元系混晶単結晶を製造する融液凝固法では、結晶成長に伴い融液中に枯渇する原料成分を補給することで融液組成の変化を防止し、一定組成の多元系混晶単結晶を製造することができる。

【0006】例えば、チョクラルスキー法では、結晶成長中に粒状原料を投入する方法、連通管により融液を補給する方法、さらには細孔で連結する二重ルツボの外側のルツボ中に補給融液を保持する方法が考案されている。また、フローティングゾーン法又はゾーンメルティング法では、多元系混晶と同一成分の原料棒の先端を溶融し、この溶融帯を後端に移動することで均一組成の多元系混晶を製造することができる。

【0007】しかし、チョクラルスキー法、フローティングゾーン法又はゾーンメルティング法では、融液の温度勾配が大きいため融液の温度変動が激しく、製造された多元結晶の組成分布を小さくすることが難しい。また、装置が複雑で高価になるという難点がある。

【0008】管状の炉心管内を移動するポートに融液を保持し、ポートの移動とともにその一端から融液を固化して結晶を製造するブリッジマン法は、融液温度の変動が少ないため、単純な装置により組成変動の少ない多元系結晶を製造できるという利点があり、混晶系結晶、例えば化合物半導体結晶の製造に多用されている。

【0009】かかるブリッジマン法のうち、炉心管を垂直に設置する垂直ブリッジマン結晶成長炉では、原料を炉心管の上部から比較的容易に補給することができる。例えば、炉の上方から挿入された固体原料棒を溶融してポート中に融液を補給する装置が公開特許公報、平 1-242480 号に開示されている。

【0010】他方、炉心管を水平に設置する水平ブリッジマン結晶成長炉では、ポートは炉心管内を水平に移動するから、炉心管の管壁に原料を補給するための 1 個の補給孔を設けたのでは、補給孔とポートの相対位置が変化するためポート内に原料を投入することができない。また、炉心管の後端から炉心管内に原料を挿入する機構、又は炉心管内に予め原料の導入路を設けて原料を外側から一個ずつ投入する機構では、挿入により又は原料の投入による炉内の温度変動を避けることができない。さらに、このように移動するポートを追従して原料を投入する機構は複雑かつ大型になり高価なものになる。このため、水平ブリッジマン結晶成長炉では、融液に原料を補給しつつ結晶成長をすることができる装置は未だ実用に給されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、水平ブリッジマン結晶成長装置では、融液を保持するポートが炉心管内を水平に移動しているため、結晶成長中にポートに原料を補充することが困難である。また、外部から原料を補充するときに生ずる温度変動により、結晶組成が変動するという問題があった。

【0012】本発明は、水平に設置された炉心管内を水平方向に移動するポートに原料を補給する簡単な構造の原料補給機構を有し、また、原料補給の際の熱変動を緩和するポートを有する水平ブリッジマン結晶成長炉を提供し、さらに、この水平ブリッジマン結晶成長炉により成長された組成分布が小さな半導体を製造する方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】図 1 は本発明の第一実施形態例説明図であり、図 1 (a) は炉心管内の長手方向の温度分布を、図 1 (b) 及び図 1 (c) はそれぞれ結晶成長開始時及び結晶成長終了時における水平ブリッジマン結晶成長炉の断面を表している。

【0014】図 2 は本発明の第二実施形態例断面図であり、水平ブリッジマン結晶成長炉の断面を表している。図 3 は本発明の第二実施形態例円管断面図であり、球状原料を補給するための円管の構造を表している。なお、

50

(4)

特開平 10-67592

6

図 3 (a) は突起が上方に位置する回転位置にある円管を、図 3 (b) は突起が下方に位置する回転位置にある円管を表している。

【0015】図 4 は本発明の第三実施形態ポート断面図であり、ポート内に設けられた隔壁を表している。なお、図 4 (a) は縦断面、図 4 (b) は図 4 (a) に示す A-B 断面を表している。

【0016】上記課題を解決するための本発明の第一の構成の水平ブリッジマン結晶成長炉は、図 1 を参照して、水平に設けられた炉心管 1 内を該炉心管 1 の長手方向に該炉心管 1 に対して相対的に移動するポート 2 を備え、該ポート 2 内に保持された分配係数の異なる複数の元素を含む融液 3 を該ポート 2 の前端部から固化させて結晶を製造する水平ブリッジマン結晶成長炉において、該ポート 2 の後端部に該融液 3 中に補給すべき粒状原料 5 が投下される原料受容部 2 a が設けられ、該粒状原料 5 を該炉心管 1 の外部から内部に導入し投下するための複数の補給孔 6 が、該炉心管 1 の管壁上部に該炉心管 1 の長手方向に沿って該原料受容部 2 a の長さより短間隔で列設され、該原料受容部 2 a 直上に位置する該補給孔 6 から該粒状原料 5 を投下する手段を有することを特徴として構成し、及び、第二の構成の水平ブリッジマン結晶成長炉は、図 2 及び図 3 を参照して、水平に設けられた炉心管 1 内を該炉心管 1 の長手方向に該炉心管 1 に対して相対的に移動するポート 2 を備え、該ポート 2 内に保持された分配係数の異なる複数の元素を含む融液 3 を該ポート 2 の前端部から固化させて結晶を製造する水平ブリッジマン結晶成長炉において、該ポート 2 の後端部に設けられた、該融液 3 中に補給すべき球状原料 5 a が投下される原料受容部 2 a と、前端及び後端が封止されかつ前側周側面に該球状原料 5 a を投下する開口 1 2 が設けられた円管 1 1 内に、該球状原料 5 a を一列に收容する該円管 1 1 と、該開口 1 2 を該原料受容部 2 a 直上に位置させかつ該円管 1 1 の前端を下方に傾斜して保持する該円管 1 1 の保持手段と、該円管 1 1 を該円管 1 1 軸廻りに一方又は双方に回転させる回転機構と、該開口 1 2 より該円管 1 1 の後端側の該円管 1 1 内壁面に設けられ、該円管 1 1 の第一の回転位置で下方に位置し、該第一の回転位置で最前側の該球状原料 5 a-1 が当接して停止する段差 1 4 と、該第一の回転位置で停止している該最前側の球状原料 5 a-1 の中心とその次に位置する該球状原料 5 a-2 の中心との間の該円管 1 1 内壁面に設けられ、該円管 1 1 の第二の回転位置で下方に位置し、該第二の回転位置で該次に位置する球状原料 5 a-2 が当接して停止する突起 1 3 とを備え、該円管 1 1 を該第一の回転位置から該第二の回転位置まで回転して該円管 1 1 内の最前側の球状原料 5 a-1 を該円管 1 1 の前端部に送出し、該第一の回転位置から該第二の回転位置まで回転する毎に一個の該球状原料 5 を該開口 1 2 から該原料受給部 2 a に投下することを特徴として構成

し、及び、第三の構成は、図 1 及び図 2 を参照して、第一又は第二の構成の水平ブリッジマン結晶成長炉において、該原料受容部 2 a は、該融液 3 表面より高所に設けられ、該ポート 2 の前端に向けて下降する傾斜面からなることを特徴として構成し、及び、第四の構成は、図 4 を参照して、水平に設置された炉心管 1 内に置かれたポート 2 内に分配係数の異なる複数の元素を含む融液 3 a、3 b を保持し、該融液 3 a、3 b を該ポート 2 の前端部から固化させて結晶を製造する水平ブリッジマン結晶成長炉において、該ポート 2 の後端部に設けられた、該融液 3 a、3 b 中に補給すべき粒状原料が投下される原料受容部 2 a と、該ポート 2 内部を該原料受給部 2 a を含む後部と該原料受給部 2 a を含まない前部に仕切る隔壁 1 5 と、該隔壁 1 5 に設けられ、該隔壁 1 5 により仕切られた前後の該融液 3 a、3 b を連結する貫通孔 1 7 と、該隔壁 1 5 を該融液 3 a、3 b 上から融液 3 a、3 b 内に移動する又は該融液 3 a、3 b 中を前後に移動する隔壁移動手段とを備えたことを特徴として構成し、及び、第五の構成は、図 1 を参照して、分配係数の異なる複数の元素を含む融液 3 を保持したポート 2 を、水平に設けられた炉心管 1 内を該炉心管 1 の長手方向に該炉心管 1 に対して相対的に移動させ、該ポート 2 の前端部から固化して単結晶 9 とする半導体の製造方法において、該単結晶 9 の製造中に該ポート 2 の後端部に設けられた原料受容部 2 a に、該炉心管 1 の管壁上部に該炉心管 1 の長手方向に沿って該原料受容部 2 a の長さより短間隔で列設された補給孔 6 のうち該原料受容部 2 a 直上に位置する補給孔 6 から粒状原料 5 を投下する工程を有することを特徴として構成し、及び、第六の構成は、図 2 及び図 3 を参照して、分配係数の異なる複数の元素を含む融液 3 を保持したポート 2 を、水平に設けられた炉心管 1 内を該炉心管 1 の長手方向に該炉心管 1 に対して相対的に移動させ、該ポート 2 の前端部から固化して単結晶 9 とする半導体の製造方法において、前端 1 1 a 及び後端 1 1 b が封止されかつ前側 1 1 a 周側面に該球状原料 5 a を投下する開口 1 2 が設けられた円管 1 1 内に、該球状原料 5 a を一列に收容する工程と、次いで、該前端 1 1 a を下方に傾斜して保持した該円管 1 1 を、該開口 1 2 が該ポート 2 の後端部に設けられた該原料受容部 2 a の直上に位置するように保持する工程と、次いで、該円管 1 1 を、該開口 1 2 より該円管 1 1 の後端 1 1 b 側の該円管 1 1 内壁面に設けられた段差 1 4 が下方に位置し、最前側の該球状原料 5 a が該段差 1 4 に当接して停止する第一の回転位置まで該円管 1 1 軸廻りに回転する工程と、次いで、該円管 1 1 を、該第一の回転位置で停止している該最前側の球状原料 5 a-1 の中心とその次に位置する該球状原料 5 a-2 の中心との間の該円管 1 1 内壁面に設けられた突起 1 3 が下方に位置し、該次に位置する球状原料 5 a-2 が該突起 1 3 に当接して停止する第二の回転位置まで該円管 1 1 軸廻りに回転する工程とを有し、該円

(5)

特開平 10-67592

8

7
管 1 を該第一の回転位置から該第二の回転位置まで回転して該円管 1 内の最先端の球状原料 5 a-1 を該円管 1 の前端部に送出し、該第一の回転位置から該第二の回転位置まで回転する毎に一個の該球状原料 5 a を該開口 1 2 から該原料受給部 2 a に投下することを特徴として構成し、及び、第七の構成は、図 4 を参照して、分配係数の異なる複数の元素を含む融液 3 a、3 b を保持するポート 2 を水平に設置された炉心管内を該炉心管に対して相対的に移動して、該融液 3 a、3 b を該ポート 2 の前端部から固化させて単結晶とする半導体の製造方法において、該ポート 2 内の初期原料が溶融して該融液 3 a、3 b が形成されたのち、該ポート 2 内の該融液 3 a、3 b を前後に 2 分しかつ 2 分された前後の該融液 3 a、3 b を連結する貫通孔 1 7 を有する隔壁 1 5 を、該融液 3 a、3 b 上から該融液 3 a、3 b 内に移動し又は該融液 3 a、3 b 中を前後に移動する工程と、次いで、該ポート 2 内を原料受給部 2 a を含む後部と該原料受給部 2 a を含まない前部に仕切る位置に該隔壁 1 5 を停止する工程と、次いで、該ポート 2 を該炉心管 1 と相対的に移動させつつ、該原料受給部 2 a に粒状原料 5 を補給する工程とを有することを特徴として構成する。

【0017】本発明の第一の構成では、図 1 (b) を参照して、炉心管 1 の上部管壁に炉心管 1 の長手方向に沿って一列又は複数列の補給孔 6 が設けられる。この補給孔 6 には炉心管 1 外部から必要な時に粒状原料が供給され、補給孔 6 を通して粒状原料を炉心管 1 内に投下することができる。他方、ポート 2 の後部には、投下された粒状原料 5 を受ける原料受給部 2 a が設けられ、原料受給部 2 a に投下された粒状原料 5 は融液 3 中に溶解し、融液 3 に必要な融液組成成分を補給する。なお、原料受給部 2 a は、図に示すように融液 3 外に設けても、又は融液 3 中に設けて直接原料を投下するものであってもよい。

【0018】本第一の構成では、補給孔 6 の間隔は原料受給部 2 a の長さより短い。従って、ポートが移動しても、少なくとも一つの補給孔 6 は常に原料受給部 2 a の直上に位置する。このため、結晶成長中の如何なる時期であっても、この原料受給部 2 a の直上に位置する補給孔 6 を選んで原料受給部 2 a に粒状原料を投入することができる。即ち、結晶成長の任意の時にポート 2 内の融液 3 中に原料を補給することができる。このため、結晶成長中の融液組成の変動を抑制することができるので、分配係数が異なる元素を含む融液からでも組成分布が小さな結晶を製造することができる。

【0019】上記の第一の構成は、炉心管 1 に複数の補給孔 6 を設け、かつ粒状原料 5 を投下する補給孔 6 を選択する機構を設けることで足り、とくに複雑な機構を必要とすることなく水平ブリッジマン結晶成長炉において移動するポート内に原料を補給することができる。

【0020】本発明の第二の構成では、図 2 及び図 3 を

参照して、補給すべき原料を球形の球状原料 5 a とし、この球状原料 5 a を両端が閉じた円管 1 1 の中空部に一列に並べて収容する。この円管 1 1 の前端 1 1 a の周囲面に、球状原料 5 a が通過する大きさの開口 1 2 が設けられる。また、円管 1 1 は、その前端 1 1 a を下方に後端 1 1 b を上方に緩く傾斜させて斜めに保持される。従って、円管 1 1 内に収容された球状原料 5 a は、円管 1 1 内壁面に設けられた突起 1 3 又は段差 1 4 に当接して停止する場合を除き、円管 1 1 の前端 1 1 a に向かって転がり、円管 1 1 を開口 1 2 が下方に位置する回転位置としたとき開口 1 2 から円管 1 1 外に投下される。

【0021】本構成では、円管 1 1 の内壁面に、円管 1 1 を第一の回転位置に置いたとき下方に位置する段差 1 4 と、円管 1 1 を第二の回転位置に置いたとき下方に位置する突起 1 3 とが設けられる。これらの段差 1 4 及び突起 1 3 は、それらが下方に位置する球状原料に当接してその球状原料の転動を停止させる。即ち、図 3 (a) を参照して、段差 1 4 が下方にあり球状原料 5 が段差 1 4 に当接して停止する第一の回転位置では、突起 1 3 は下方になく（例えば上方に位置し）球状原料 5 の転動を妨げない。他方、図 3 (b) を参照して、突起 1 3 が下方に在り球状原料 5 が突起 1 3 に当接して停止する第二の回転位置では、段差 1 4 は下方になく球状原料 5 の転動を妨げない。

【0022】上記の突起 1 3 は、図 3 (a) を参照して、円管 1 1 の第一の回転位置で段差 1 4 に当接して停止している最前端的球状原料 5 a-1 の中心と、この第一の回転位置で最前端的から 2 番目に位置して停止している球状原料 5 a-2 の中心との間に設けられる。従って、円管 1 1 を第一の回転位置から第二の回転位置まで回転すると、第一の回転位置で最前端的から 2 番目に位置して停止している球状原料 5 a-2 は、第二の回転位置で突起 1 3 に当接して停止し、それより後端に並ぶ球状原料 5 a もそれにより停止する。しかし、第一の回転位置で段差 1 4 に当接して停止していた最前端的球状原料 5 a-1 は、突起 1 3 より円管前端に位置するため突起 1 3 に当接せず、第二の回転位置で円管の最前端的まで転動する。その後、円管 1 1 を第一の回転位置に戻すと、当初は最前端的から 2 番目に位置していた球状原料 5 a-2 が、最前端的に位置することとなる。従って、かかる第一及び第二の回転位置を一回転することに、一列に並べられた球状原料 5 a のうち最前端的に位置するものが一個づつ円管の前端に送出される。

【0023】上記のようにして円管 1 1 前端に送出された球状原料 5 a は、円管 1 1 前端の周囲面に設けられた開口 1 2 が下方になる円管 1 1 の回転位置で、開口 1 2 を通り円管 1 1 の外に排出され炉心管 1 内部に落下する。なお、開口 1 2 は第一又は第二の回転位置で下方に向く必要はない。本構成では、円管 1 1 の開口 1 2 は常

(6)

特開平 10-67592

9

にポート 2 の原料受容部 2 a 上に位置するように円管 11 が保持されるから、開口 12 を通して円管 11 外に排出された球状原料 5 a-1 は、原料受容部 2 a に落下し、融液 3 中に溶解する。

【0024】本第二の構成では、円管の中心軸（円管軸をいう。）廻りの回転により原料を一箇づつポート内の融液中に投入できる。このため、炉心管はポート上に円管を挿入できる太さがあれば足り、他に特別な機構を収容し又は運動をするための空間を必要としない。従って、炉心管は細くてよく、炉心管を太くすることで生ずる炉内熱分布の悪化を回避することができる。また、回転機構は外部から原料を挿入又は流入する機構より格段に簡単であり、また確実に動作するから、信頼性の高い装置を安価に製作することができる。

【0025】本構成では、球状原料は円管内に一列に収容され、その多くが炉心管内の高温の部分に置かれ加熱されている。従って、この球状原料を融液中に補給しても急激な温度変動を生じない。また、本構成の円管は両端が封止されている。このため、球状原料が蒸気圧の高い元素を含む場合には、円管内の雰囲気はその蒸気圧の高い元素の分圧が高くなり、高温で保持することによる球状原料の組成変化が抑制される。このため、温度変動及び原料の組成変化に起因する結晶の劣化は少なく、良質の結晶が製造される。

【0026】なお、第一及び第二の構成において、補充すべき原料の融点は、一般に融液温度よりも高温であるため、融液に投入されるまでは溶解しない。本発明の第三の構成では、図 1 及び図 2 を参照して、融液 3 を保持するポート 2 の後端に、融液 3 より高所に原料受容部 2 a を設ける。従って、球状原料 5 a 等の粒状原料 5 は直接融液 3 中には投下されず、先ず融液 3 のない原料受容部 2 a に投下された後、原料受容部 2 a の緩傾斜面を転がり融液 3 中に落下する。このため、粒状原料 5 の補給時に融液面の波立ちが少なく結晶品質を良好に維持することができる。

【0027】本発明の第四の構成では、図 4 を参照して、ポート 2 内の融液 3 を前後に仕切る隔壁 15 を備える。この隔壁 3 で仕切られた前後の融液 3 a、3 b は、隔壁 3 に設けられた貫通孔 17 を通して連結する。粒状原料 5 は、後方の融液 3 b 中に又はポート 2 の後方に設けられた第三の構成の原料受容部 2 a に投下され、後方の融液 3 b の組成が調整される。

【0028】本構成では、前方の融液 3 a は、原料が投入される後方の融液 3 b と隔壁 15 で分離されている。このため、原料投入により生ずる後方融液 3 b 表面の波は隔壁で遮られ、結晶の成長界面と接する前方の融液 3 a に伝播しない。また、原料投入に伴う後方の融液 3 b の温度変動も、同様前方の融液 3 a に伝播しない。従って、原料補給時の融液の温度変動及び波立ちによる結晶品質の劣化が少なく、さらに、後方の融液 3 b の組成

10

は粒状原料 5 の投入と同時に急速に変化するが、成長界面に接する前方の融液 3 a は貫通孔 17 を通して徐々に後方の融液と混合するため、融液組成の変動が小さい。従って、製造された結晶の組成変動も小さい。なお、貫通孔 17 は、粒状原料 5 の補給の周期内で前後の融液 3 a、3 b が十分に混合する程度の大きさであることが望ましい。他方、この貫通孔 17 は、粒状原料が後方の融液中に溶解し十分に混合する間、前方の融液中の組成が大きく変動するほど前後の融液が急速に混同しないように小さいことが好ましい。

【0029】ポート 2 内の原料が溶解した後、結晶成長開始前に、ポート 2 内の融液 3 全体の組成を均一にする必要がある。上述した隔壁 15 は、隔壁移動手段、例えば操作棒 16 を用いて、融液 3 上から融液 3 内に挿入でき、又は融液 3 内をポート 2 の前後に揺動できる。このため、原料が溶解するまで隔壁 15 を融液 3 上に移動しておき、溶解後に隔壁 15 を融液 3 中に挿入して融液 3 を仕切ることで、仕切られた前後の融液 3 a、3 b の組成を均一にすることができる。また、当初からポート 2 内を隔壁 15 で仕切っていても、原料の溶解後に隔壁 15 を前後に移動することで、貫通孔 17 を通して前後の融液 3 a、3 b を混同し融液組成を均一にすることができる。

【0030】本第四の構成に係るポートは、既述した第一及び第二の構成の水平ブリッジマン結晶成長炉に適用することができる。さらに、炉心管内にポートが静置される水平ブリッジマン結晶成長炉に適用することもできる。このポートを静置する場合は、粒状原料の補給機構をポートの移動に追従する必要がなく、装置が簡単になる。

【0031】本発明の第五の構成では、第一の構成に係る水平ブリッジマン結晶成長装置と同様の装置を用いて製造する半導体の成長方法に関する。本構成では、第一の構成と同様に、炉心管内を炉心管と相対移動するポートの原料供給部に間断なく粒状原料を補給することができるから、偏析が大きな融液からでも均一な長尺の単結晶を製造することができる。

【0032】本発明の第六の構成では、第二の構成にかかる水平ブリッジマン結晶成長装置と同様の装置を用いて製造する半導体の成長方法に関する。本構成では、第二の構成と同様に、ポートの原料供給部に円管の開口を追従させ、円管を回転するだけで一つの球状原料を任意の時期に補給することができる。従って、簡便な手段により均一な長尺の単結晶を製造することができる。

【0033】本発明の第七の構成では、第四の構成に係る水平ブリッジマン結晶成長装置と同様の装置を用いて製造する半導体の成長方法に関する。本構成では、第四の構成と同様に、原料供給部から供給される粒状原料が直接投入されるポート後端側の融液と結晶が成長するポート前端側の融液とは、貫通孔を介して連結するから、

11

原料投入時の熱変動、溶液組成変動及び溶液液面の波立ちが緩和され、結晶性の優れた単結晶が製造される。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明の第一実施形態例は、第一の構成及び第三の構成の水平ブリッジマン結晶成長炉、並びに第五の構成に係る半導体の製造方法に関する。

【0035】図1(b)を参照して、ポート2は、融液と反応しない材料、例えばpBN（高温で堆積して製造される層構造を有する窒化硼素）、炭素又は石英で作成され、融液3を保持する半円筒状の部分と、その後端の上端部に後方が上に緩く傾斜した原料受容部2aとを有する。この半円筒状の部分の寸法は、例えば、内径20mm、長さ100mmとし、原料受容部2aの長さは、例えば20mmとする。

【0036】ポート2は図示しない炭素製サセプタに搭載される。このサセプタには移動手段8、例えば牽引するための棒又はワイヤが接続され、ポート2を搭載するサセプタは炉心管1内を炉心管1の中心軸にそって水平方向に移動する。なお、ポート2を床面に対して停止させ、炉心管1を移動してもよい。

【0037】炉心管1は内径50mmの両端が開放された円管からなり、その外周に設けられたヒータ10aにより加熱される。ヒータ10aは、例えば、抵抗加熱又は誘導加熱される螺旋状又は円筒状の抵抗体からなる。また、ヒータ1の外周には断熱材10bが設けられる。

【0038】炉心管1bの上部に、炉心管1bの中心軸に沿って一列に等間隔で補給孔6が設けられる。この補給孔6の設置間隔は、原料受容部2aより短く、例えば15mmとする。なお、この間隔を螺旋状ヒータ10aのピッチの整数倍として螺旋上抵抗体の間に配置することが、ヒータ10a幅の減少を回避するために好ましい。また、補給孔6の数は、例えば10個とすることで、ポートの移動距離が150mmまでの場合に適用できる。なお、補給孔6は一列に限られず、複数列とすることもできる。かかる補給孔6は、粒状原料5aが通過できる内径を有する円管、例えば内径3mm、外径4mmのpBN製円管とすることができる。この程度の太さの補給孔6を炉心管1に開設しても、炉心管1内の温度分布の変化は結晶成長への影響を無視できる程度に過ぎない。

【0039】補給孔6のそれぞれにの入口には、粒状原料5を収容するバケット7から供給される粒状原料5を通過又は遮断するシャッタ7aが設けられ、シャッタ7aの開閉により粒状原料5を任意の時に任意の補給孔6へ供給することができる。

【0040】なお、雰囲気を高圧にする必要がある場合は、上述した炉心管1、ヒータ10a及び断熱材10bを含む炉本体、バケット7、補給孔6、シャッタ7a並びに移動手段8eを、図示しない高圧タンク内に保持することができる。このとき、シャッタ7a、移動手段等の可動部分は、高圧タンクの外部からマニピュレータ

(7)

特開平10-67592

12

で操作することもできる。

【0041】結晶成長は以下の手順でなされる。先ずポート2の前端に種結晶を固定する。種結晶として、InGaAs結晶の製造にはGaAs単結晶を、SiGe結晶の製造にはSi単結晶を用いることができる。次に、初期の融液原料をポート2内に充填する。この初期の融液原料は、予めポート2と同一形状の容器に入れて溶融後、急冷して固化した多結晶材料を用いることが、組成を均一にするために好ましい。融液原料は、InGaAs結晶の製造には58.0gの多結晶InAsと40.0gの多結晶GaAsを、SiGe結晶の製造には33.3gのSi多結晶と28.7gのGe多結晶を、それぞれ溶融混合した後急冷固化したものを用いた。さらにInGaAs結晶の製造の場合には、融液原料の他に20gのB₂O₃を加えた。このB₂O₃は、溶融して融液の表面を覆う液相封止層（図示されていない）を形成し、高圧の雰囲気の中で、例えばB気圧のAr雰囲気の中で蒸気圧の高いAsの蒸発を阻止する。

【0042】次いで、種結晶4及び融液原料を入れたポート2を炉心管1内に置き、昇温して融液原料を溶融し、融液3とする。炉心管内の中心軸に沿った温度分布を表す図1(a)を参照して、炉心管1内の温度は、ポート2先端で結晶成長温度Tcよりも低く、後端方向に向けて高くなる温度傾斜を有する。また、結晶成長温度Tcを超える位置（図中に「固液界面位置」として示す。）より後端では、種結晶以外の位置から融液の凝固が始まることを避けるためポート全体にわたりTcより高温に保持される。ポート2内の融液3は結晶成長温度Tcで種結晶4と熱平衡し、種結晶と熱平衡にある固液界面を形成する。結晶成長温度Tcは融液の固相-液相図から決定され、In_{0.5}Ga_{0.5}As結晶を製造する場合は1134℃、Si_{0.5}Ge_{0.5}結晶を製造する場合は1350℃である。勿論、結晶組成以外の元素を溶媒として加えた融液では同一組成の結晶を製造するための結晶成長温度Tcはこれと異なる。

【0043】昇温後12時間放置して融液3内の組成を均一化した後、移動手段8を用いてポート2を先端方向に移動することで、結晶成長を開始する。移動速度は、例えばInGaAs結晶の製造では1.00mm/時、SiGe結晶の製造では0.6mm/時とすることができる。

【0044】融液3の組成は、結晶の成長とともに分配係数が大きな元素又は成分が減少する。例えばInGaAs系ではGaAs成分が減少し、SiGe系ではSiが減少する。本実施形態例では、結晶成長中に一定の時間間隔で、分配係数が大きな元素又は成分を融液中より多く含有する粒状原料5を融液3中に補給する。従って、結晶成長の進行に伴う融液組成変化が抑制され、製造された結晶の成長方向の組成変動は小さくなる。

【0045】分配係数が大きな元素又は成分は、一般に

50

13

分配係数が小さな元素又は成分よりも融点が高いから、補給孔6が結晶成長温度 T_c より高温であっても粒状原料5は粒状のまま通過し、補給孔6内で溶融して補給孔6に留まるということはない。従って、補給孔6が細くても確実に粒状原料5をポート2の原料受給部2a上に落下させることができる。

【0046】融液3中に粒状原料5を補給する間隔は、以下のようにして定められる。なお、簡潔に説明するため2成分系について説明するが、3成分以上の系についても同様に定められる。

【0047】融液3、その融液3から成した結晶9及び粒状原料5の組成を、それぞれ Ax 、 Bx 、 Ax 、 Bx 、 Ax 、 Bx とする。ここでA及びBはそれぞれ一つの元素又は混晶系の一つの成分を表す（以下単に「成分A」、「成分B」という。）。また、 x_1 、 x_2 及び x_3 は、それぞれ融液3、結晶及び粒状原料5のAの組成比（モル比）を表す。このとき、重さ W の融液3中に含まれる成分Aの重量 W^A は、 $W^A = W \cdot (w_1 \cdot x_1 / M_1)$ (1) *

と表される。一方、 Δt 時間後の融液中の成分Aの重量 W^A 、 $(t + \Delta t)$ は、時間 t における融液中の成分Aの重量 W^A 、 (t) に、重量 $W_c = C \Delta t$ の結晶成長に※

$$W^A(t + \Delta t) = W^A(t) - W^A_c + W^A_s \quad (8)$$

と表される。ここで、 $W^A_c(t)$ 、 W^A_s はそれぞれ式1〜式3において、 $W_c = W_c(t)$ 、 $W_s = C \Delta t$ 、 $W_s = Z \Delta t$ とおいたものである。★

$$x_1(t) = (W^A_c(t) M_1(t)) / (W_c(t) w_1) \quad (9)$$

から、 Δt 時間後における組成比 $x_1(t + \Delta t)$ 、

$$x_1(t + \Delta t) = (W^A_s(t + \Delta t) M_1(t + \Delta t)) / (W_s(t + \Delta t) w_1) \quad (10)$$

まで変化する。ここで変数 (t) 及び $(t + \Delta t)$ を付した量は、それぞれ時間 t 及び $t + \Delta t$ における値を表している。

【0050】本実施形態例では融液の組成比が変動しないように粒状原料の補充速度 Z を定める。従って、式9★

$$W^A_c(t) / W_c(t) = W^A_s(t + \Delta t) / W_s(t + \Delta t) \quad (11)$$

と表される。

【0051】式11に式7及び式8を代入し、式1〜式40で解くと、

$$Z = C (M_1 / M_s) (x_1 - x_s) / (x_1 - x_s) \quad (12)$$

となる。ここで、結晶の成長速度 C は、固液界面の移動速度 v 、固液界面の面積 S 及び結晶の密度 ρ を用いて、 $C = S v \rho$ として計算される。

【0052】上述した第一実施形態例で例示した条件では、 1 mol GaAs 結晶を製造する場合、 1 g の球形の GaAs からなる粒状原料5を4分45秒ごとに一個ずつ補給する。また、 1 mol GeSi 結晶を製造する場合、粒状原料の補給速度 Z は 0.13216 g/時 であり、例えば直径 2 mm の Si 球からなる粒状原料

(8)

特開平 10-67592

14

* 重さ W の結晶9中に含まれる成分Aの重量 W^A は、 $W^A = W \cdot (w_1 \cdot x_1 / M_1)$ (2)

重さ W_s の粒状結晶5中に含まれる成分Aの重量 W^A_s は、 $W^A_s = W_s \cdot (w_1 \cdot x_1 / M_1)$ (3)

である。ここで、 w_1 は成分Aのモル当たりの重量を表す。また、 M_1 、 M_s 、 M_0 は、融液3、結晶9及び粒状原料5のそれぞれの化学当量あたりの重量を表し、成分Bのモル当たりの重量を w_2 とすると、

$$10 \quad M_1 = w_1 \cdot x_1 + w_2 \cdot (1 - x_1) \quad (4)$$

$$M_s = w_1 \cdot x_1 + w_2 \cdot (1 - x_1) \quad (5)$$

$$M_0 = w_1 \cdot x_1 + w_2 \cdot (1 - x_1) \quad (6)$$

である。

【0048】次に、時間 t で組成Aを重量 W^A 、 (t) 含む重さ W の融液から、 Δt 時間後に重量 $C \Delta t$ の結晶9が成長し、その間に $Z \Delta t$ の粒状原料が補給され場合を考える。この場合、 Δt 時間後の融液の重量 W 、 $(t + \Delta t)$ は、結晶化して減少する重量 $C \Delta t$ 及び補給されて増加する重量 $Z \Delta t$ を考慮し、

※より融液中から減少する成分Aの重量 W^A_c 及び重量 $W_s = Z \Delta t$ の粒状原料の補給により増加する成分Aの重量 W^A_s を考量して、

★【0049】式1を変形して、成分Aの組成比 x_1 は、時間 t での組成比 $x_1(t)$ 、

$$(9)$$

☆及び式10において、融液中の成分Aの組成比 x_1 及び融液の化学当量あたりの重量 M_1 は変化しないから、 $x_1(t) = x_1(t + \Delta t)$ 及び $M_1(t) = M_1(t + \Delta t)$ と定める。その結果、式9と式10から、

$$W^A_c(t) / W_c(t) = W^A_s(t + \Delta t) / W_s(t + \Delta t)$$

◆6及び $W_c = C \Delta t$ 、 $W_s = Z \Delta t$ を考慮して Z について

解くと、

$$(12)$$

5を4分30秒ごとに一個補給する。

【0053】上記の第一実施形態例で例示した $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 結晶の製造において、 Si からなる粒状原料と Ge からなる粒状原料とを相互に独立した時間間隔で補給することもできる。上述の例示の条件下で、式12から、 Si を 0.5778 g/時 、 Ge を 0.27928 g/時 で補給することで融液の組成は一定に保持される。かかる補給速度は、直径 2 mm の Si 球からなる粒状原料5を1分ごとに一個補給し、直径 2 mm の Ge 球から

50

15

なる粒状原料 5 を 4 分 4 秒ごとに一個補給することで実現することができる。

【0054】本発明の第二実施形態例は、本発明の第二の構成及び第三の構成、並びに第六の構成に関する。本第二実施形態例では、炉心管、ポート、融液の組成及び量、成長条件及び結晶組成は第一実施形態例と同様であり、粒状原料の補給手段が異なる。

【0055】本第二実施形態例では、図 2 及び図 3 を参照して、前段を封じた例えば内径 3.5 mm の pBN 製円管 11 の先端部側面に、例えば直径 2 mm の球状原料 5 a が通過できる大きさの開口 12 を設ける。さらに開口 11 の後端 11 b 側の円管 11 側面に、内壁面から例えば 1 mm 突出する突起 13 を設ける。かかる突起 13 は、例えばピンを円管 11 の外壁から貫挿して形成される。他の突起 13 の形状は、円管 11 内に螺旋状の突出物、例えば螺旋状に形成された pBN を挿入して形成することができる。

【0056】次いで、球状原料 5 a を円管 11 の後端 11 b から挿入し、円管 11 の後端 11 b を栓又は蓋により封止する。次いで、図 2 及び図 3 (a) を参照して、開口 12 を上にし、後端 11 b が上向きように円管 11 を図外の保持機構により保持する。このとき、球状原料 5 a は、最前端的球状原料 5 a-1 が封止された円管 11 の前部からなる段差 14 に当接して停止し、残りの球状原料 5 a-2、5 a は互いに当接して一列に連なり停止する。なお、段差 14 を開口 12 より後端側に設けることも、また螺旋状の突出物を段差 14 と突起 13 との結合したものとして用いることもできる。

【0057】この円管 11 は、図 2 を参照して、炉心管 1 内に置かれたポート 2 の原料受容部 2 a 直上に開口 12 が位置するように、ポート 2 の移動とともに移動する。なお、床面に対してポート 2 を停止し炉心管 1 を移動する場合は、円管 11 も床面に対して停止する。この円管 11 の移動は保持機構によりなされる。この保持機構は、炉心管 11 の後端側に突出する円管 11 の後端部を保持し、円管 11 を炉心管の中心軸に平行に移動するとともに円管 11 を中心軸回りに回転する。

【0058】球状原料 5 a を原料受容部 2 a に投下するには、図 3 (b) を参照して、円管 11 を半回転して開口 12 を下方に向ける。これにより、最前端的球状原料 5 a-1 は開口 12 を通過して落下し、直下の原料受容部 2 a 内に投下される。最前端的から 2 番目の球状原料 5 a-2 は、突起 13 に当接して停止し、その後の最前端的の球状原料となる。従って、再び円管 11 を開口 12 が上方に向く回転位置に戻すと、図 3 (a) を参照して、最初の状態から球状原料 5 a が一個減少した状態に戻る。このようにして、円管 11 の半回転を 2 回行うことにより、1 個の球状原料 5 a をポート 2 内に投入される。

【0059】本発明の第三実施形態例は、隔壁を有する

(9)

特開平 10-67592

16

ポート 2 を備えた水平ブリッジマン結晶成長炉、及び第七の構成に係る半導体の製造方法に関する。本実施形態例のポートは、図 4 を参照して、ポート 2 内の融液 3 を前後に分割する板状の隔壁 15 を有する。結晶成長時において、結晶は隔壁 15 により分割された前方の融液 3 a から成長する。他方、後方の融液 3 b には直接に又は原料供給部 2 a を介して粒状原料 5 が補給される。

【0060】隔壁 15 は、図 4 (b) を参照して、ポート 2 の内面に密接する半円板からなり、その半円板の下方先端 5 mm を水平に切断した形に形成される。この切断部分は、前後の融液 3 a、3 b をつなぐ貫通孔 17 を形成する。

【0061】半円板状の隔壁 15 の円板中心位置には、炉心管の中心線に略平行に保持された操作棒 16 が固定される。隔壁 15 は、この操作棒を前後に動かすことにより前後に移動でき、又は操作棒の回転により融液 3 上に移動できる。即ち、操作棒 16 を僅か傾けて隔壁 15 をポート 2 壁面から離し、ついで前後に移動する。又は、操作棒 16 を僅か傾けて隔壁 15 をポート 2 壁面から離れたのち、操作棒 16 を回転して、半円板状の隔壁 15 を円板中心軸回りに 180 度回転させ、隔壁 15 を融液 3 より上方に回転移動する。かかる隔壁 15 の操作により、ポート内の融液 3 a、3 b を十分に攪拌又は混合することができる。隔壁 15 のかかる操作は、原料が溶融した直後の混合が不完全な融液 3 を混合するために結晶成長の開始前に行われる。この場合、隔壁 15 を予め融液 3 上に移動した状態で原料を溶融し、溶融後に混合に十分な時間、例えば 12 時間放置したのち融液 3 中に移動して結晶成長を開始することもできる。なお隔壁 15 の融液 3 中への移動後、例えば 1 時間程度放置することが温度安定のために好ましい。勿論、隔壁 15 の前後の移動と融液 3 上への移動とをくみ合わせることでもできる。なお、この操作棒は細いから、炉心管内の温度分布に問題となる影響を及ぼさない。また、操作棒は成長炉全体を気密に収容する高圧タンクの外部から操作される。この隔壁 15 は、融液 3 と反応しない材料、例えば pBN、炭素又は石英等を用いて製造することができる。

【0062】図 5 は、本発明の効果説明図であり、第一～第三実施形態例により製造された $\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 結晶の組成分布を示している。なお、結晶中の In 量はエレクトロンマイクロプローブ分析装置 (EPMA) により測定した。

【0063】図 5 中のイは、従来の粒状原料を補給することなく融液をポート先端から固化して製造された $\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 結晶の組成分布を示す。成長初期は In 組成比 0.08 であるが、結晶成長とともに In 組成比が増加し、結晶長が 3 mm を超えると In 組成比は 0.09 を超えてしまう。このため均一な組成の結晶は短いものしか製造することができない。

(10)

特開平 1 0 - 6 7 5 9 2

17

【0064】図5中の口は、実施形態例1及び2により製造されたIn_{0.8}Ga_{0.2}As結晶の組成分布を示す。これらの実施形態例では、結晶成長の間に粒状原料が隔壁を有しないポート中に補給される。本実施形態例では、結晶長が3mmにおいてIn組成比が0.09に達した後、粒状原料の補給により融液中のIn濃度が低下するため、急速に結晶中のIn組成比が低下している。その後再びIn組成比が上昇し、以下同様の過程が繰替えされるので、5cmの長尺のInGaAs結晶であってもIn組成比を0.08±0.01以内に抑えることができた。

【0065】図5中のハは、第一及び第二実施形態例において、第三実施形態例の隔壁を有するポートを使用し製造したIn_{0.8}Ga_{0.2}As結晶の組成分布を示す。本実施形態例のポートを使用した場合、In組成比の変動は5cmの全結晶長に渡り0.08±0.003以内に抑制されている。このように第三実施形態例においては、第一及び第二実施形態例よりも結晶組成の変動幅が小さい。これは、第三実施形態例では粒状原料の補給により組成が急変する隔壁後方の融液が、結晶成長界面に直接触れる隔壁前方の融液と貫通孔を通してゆっくりと混合する溜めと推測している。また、この第三実施形態例により製造された結晶は、成長端が殆ど観測されず、粒状原料の供給によっても急激な温度変動の影響が小さいことを明らかにしている。

【0066】本発明の第四実施形態例は、ポートを炉心管内に静止して結晶を成長する水平ブリッジマン結晶成長炉に関する。本実施形態例に用いたポートは、隔壁を有する第三実施形態例のポートと同一である。融液及び結晶組成は、第一実施形態例で述べたSi_{0.5}Ge_{0.5}結晶の製造例と同じである。この実施形態例の水平ブリッジマン結晶成長炉は、図1を参照して、第一実施例と同様の構造を有する補給孔6を一個備える。粒状原料5は、補給孔6を通過して原料受給部2aに落下する。

【0067】本実施形態例では、固液界面の温度は1350℃、固液界面の温度勾配は50℃とした。炉心管内部温度を3℃/時の速さで降下し、直径2mmのSiからなる球状原料を4分30秒毎に1個ずつ投下した。その結果、クラックのない長さ8cmの結晶が得られた。

【0068】

18

【発明の効果】本発明によれば、簡単な機構を用いて炉心管内の温度分布を乱すことなく、水平ブリッジマン結晶成長炉の炉心管内を炉心管に相対的に移動するポート内に粒状原料を補給することができる。また、粒状原料の補給による融液の組成及び温度変動を融液を分離する隔壁により緩和することができる。従って、組成変化の小さい長尺の結晶を成長することができる水平ブリッジマン結晶成長炉、及び組成変動の小さな多元系半導体を提供することができ、半導体装置及び結晶を使用する電子機器の性能向上に寄与するところが大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第一実施形態例断面説明図

【図2】 本発明の第二実施形態例断面図

【図3】 本発明の第二実施形態例円筒断面図

【図4】 本発明の第三実施形態例ポート断面図

【図5】 本発明の効果説明図

【符号の説明】

1 炉心管

1a 先端

1b 後端

2 ポート

2a 原料受給部

3 融液

4 結晶

5 粒状原料

5a 球状原料

6 補給孔

7a シャッター

7 バケット

8 移動手段

9 結晶

10a ヒータ

10b 断熱材

11 円筒

12 開口

13 突起

14 段差

15 隔壁

16 操作棒

40 17 貫通孔

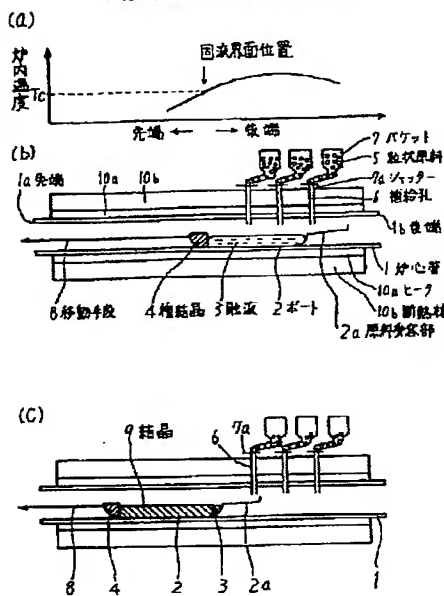
46

(11)

特開平 10-67592

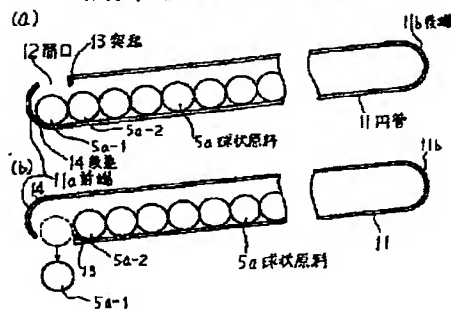
【図1】

本発明の第一実施形態例説明図



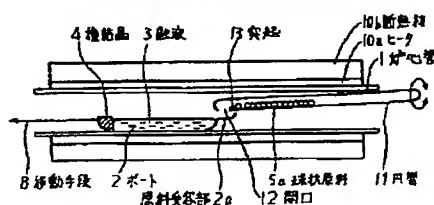
【図3】

本発明の第二実施形態例内管断面図



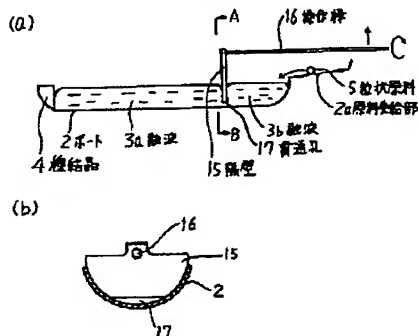
【図2】

本発明の第二実施形態例断面図



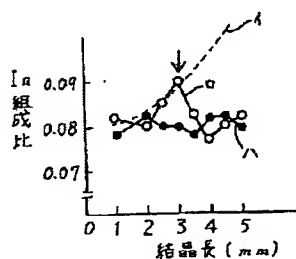
【図4】

本発明の第二実施形態例ポート断面図



【図5】

本発明の効果説明図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.